




Additive for printing inks and paints, and method of making it

Patent number: EP0324077
Publication date: 1989-07-19
Inventor: KUHNLE ADOLF DR; VEY MARLIES
Applicant: HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)
Classification:
- international: C08J3/20; C09D7/12; C09D11/02
- european: C08J3/20H; C09D7/00E; C09D11/02B
Application number: EP19880119165 19881118
Priority number(s): DE19883800988 19880115

Also published as:

 JP1217087 (A)
 EP0324077 (A3)
 DE3800988 (A1)

Cited documents:

 DE3321663
 EP0028713

Report a data error here

Abstract of EP0324077

Waxes are used as matting agents (flatting agents) for paints and printing inks. It must be possible to grind them to give the micronised form and to incorporate them into aqueous (water-borne) and solvent-containing systems. Synthetic waxes, in particular Fischer-Tropsch and polyolefin waxes, mixed with resins or binders which can be employed in printing inks or paints achieve the object and also result in improved scrub resistance.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 324 077
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88119165.4

(51) Int. Cl.⁴: **C08J 3/20** , **C09D 11/02** ,
C09D 7/12

(22) Anmeldetag: 18.11.88

(30) Priorität: 15.01.88 DE 3800988

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.07.89 Patentblatt 89/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

(72) Erfinder: **Kühnle, Adolf, Dr.**
Hoechster Strasse 6
D-4370 Marl(DE)
Erfinder: **Vey, Marlies**
Tulpenstrasse 5
D-4370 Marl(DE)

(54) **Additiv für Druckfarben und Lacke und Verfahren zu seiner Herstellung.**

(57) Wachse dienen als Mattierungsmittel für Lacke und Druckfarben. Sie müssen leicht in die mikronisierte Form vermahlbar sein und sollen sich leicht sowohl in wässrige als auch lösemittelhaltige Systeme einarbeiten lassen.

Synthetische Wachse, insbesondere Fischer-Tropsch- und Polyolefinwachse, im Gemisch mit in Druckfarben oder Lacken einsetzbaren Harzen oder Bindemitteln erfüllen die Aufgabe und führen außerdem zu verbesserter Scheuerfestigkeit.

Lacke und Druckfarben.

EP 0 324 077 A2

Additiv für Druckfarben und Lacke und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Additiv auf Wachsbasis für Druckfarben und Lacke sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Es ist bekannt, Wachse in Druckfarben- und Lacksystemen in Mengen zwischen 0,5 und 5 Gew.-% anzuwenden, um bestimmte Eigenschaften wie z. B. die Abriebfestigkeit, Kratzfestigkeit usw. zu verbessern. Mikronisierte Wachse bieten gegenüber nicht mikronisierten den Vorteil, daß man sie entweder direkt oder in Form einer auf sogenanntem kaltem Weg hergestellten Dispersion zusetzen kann. Durch die Herstellung frei fließender Wachsdispersionen bzw. pastenartiger Zubereitungen auf kaltem Weg entfällt also das zeitaufwendige und hinsichtlich Brandgefahr risikoreiche Aufschmelzen der Wachse in einem Lösemittel.

Für die Herstellung mikronisierter Wachse gibt es grundsätzlich zwei Verfahren. Das erste Verfahren ist ein Sprühprozeß, bei dem man eine heiße Wachsschmelze durch eine Düse preßt und das so erhaltene Wachs-pulver, falls erforderlich, einem Sichtsungsprozeß unterzieht. Das zweite Verfahren ist ein Mahlprozeß, wobei in Pastillen-, Prill-, Schuppen- und Pulverform vorliegende Wachse mittels spezieller Mahlaggregate, z.B. Strahlmühlen oder mechanische Mühlen mit integrierter Sichtung, mikronisiert werden.

In Druckfarben und Lacken kommen mikronisierte Wachse beider Herstellungsverfahren zum Einsatz. DE-OS 35 33 436 lehrt, daß die im Sprühverfahren hergestellten Produkte insbesondere Druckfarbfilmen wohl eine hohe Abriebfestigkeit verleihen, dagegen relativ schlecht benetzbar bzw. dispergierbar sind; auch ist das Sprühverfahren aufwendig und teuer. Die durch Mahlen erhaltenen mikronisierten Wachse führen gemäß DE-OS 35 33 436 in Druckfarben zu einer geringeren Scheuerfestigkeit, sie lassen sich jedoch, insbesondere in Lacken, leichter dispergieren und neigen weniger zu Agglomeratbildung. Ein weiterer Vorteil ist die Wirtschaftlichkeit des Mahlprozesses. Weiter hin lehrt EP-PS 0 028 713, daß man Polyolefinwachse mühelos zur gewünschten Korngröße durch Mahlen verkleinern kann, wenn man bei der Mahlung ein hartes und sprödes Amidwachs zusetzt. Nachteilig bei diesen mikronisierten Polyolefinwachs/Amidwachsmischungen sind jedoch die begrenzten Einsatzmöglichkeiten. Diese Produkte sind nämlich praktisch nur für lösemittelhaltige Systeme, insbesondere als Mattierungsmittel für Lacke, geeignet. In wässrigen Systemen sind sie schlecht zu dispergieren und lassen sich auf direktem Wege praktisch nicht einarbeiten. Ebenso sind sie zur Verbesserung der Scheuerfestigkeit von Druckfarben wenig brauchbar.

Erwünscht ist indessen ein Polyolefinwachs, das sich nicht nur leicht vermahlen läßt, sondern danach nicht nur in lösemittelhaltigen, sondern zugleich auch in wässrigen Systemen verwendbar ist und außerdem eine hohe Scheuerfestigkeit ergibt.

Diese Aufgabe wird überraschend auf die beanspruchte Weise gelöst.

Als synthetische Wachse eignen sich grundsätzlich alle Wachse synthetischer Herkunft, beispielsweise Kohlenwasserstoffwachs und Synthesewachse mit sauerstofffunktionellen Gruppen.

Besonders geeignet sind einerseits nichtoxidierte und oxidierte Fischer-Tropsch-Wachse mit einer osmometrischen Molmasse zwischen 500 und 1 000 und Säurezahlen zwischen 0 und 20 sowie davon abgeleitete weitere Umsetzungsprodukte, andererseits nichtoxidierte und oxidierte Polyolefinwachse mit einer osmometrischen Molmasse zwischen 700 und 10 000 und Säurezahlen zwischen 0 und 40 sowie davon abgeleitete weitere Umsetzungsprodukte. Nichtoxidierte Polyolefinwachse sind Homo- und Copolymerisate des Ethylens, Propylens und Butylens. Bevorzugt sind Ethylen-Homopolymerisate, Ethylen-Propylen-Copolymerisate sowie die daraus hergestellten Wachsoxide und Wachsester.

Geeignete Harze sind diejenigen Produkte, die in Druckfarben und Lacken üblicherweise eingesetzt werden. Sie können sowohl synthetischer, teilsynthetischer oder natürlicher Herkunft sein, wie z. B. Kohlenwasserstoffharze, Polyamidharze, Alkydharze, Maleinatharze, Polyacrylate, Harnstoffharze, Polyterphenharze, Keton-Aldehyd-Harze, Epoxidharze, Phenolharze, Cellulosederivate, Harze auf Kolophoniumbasis, Schellack und Dammar sowie alle von den vorgenannten Harzen abgeleiteten Derivate.

Für die gemeinsame Mahlung von synthetischem Wachs und Harz eignen sich beispielsweise, wie bereits eingangs erwähnt, Strahlmühlen oder mechanische Mühlen mit integrierter Sichtung. Bei der Mahlung wird so vorgegangen, daß man beide Komponenten in Pulver-, Granulat- oder Schuppenform entweder bereits vorgemischt (Trockenmischung oder durch Aufschmelzen beider Komponenten hergestellte Mischung) oder nebeneinander der Mühle zuführt. Das Gewichtsverhältnis von synthetischem Wachs zu Harz liegt bei 97 : 3 bis 50 : 50, vorzugsweise bei 95 : 5 bis 60 : 40 und insbesondere bei 90 : 10 bis 70 : 30.

Eine Verträglichkeit zwischen synthetischem Wachs und Harz ist grundsätzlich nicht erforderlich. Um alle Vorteile der erfindungsgemäß hergestellten Produkte in vollem Umfang ausnutzen zu können, ist es aber empfehlenswert, Harze zu verwenden, die mit dem jeweils verwendeten synthetischen Wachs in der

Schmelze weitestgehend verträglich sind. Solche Harze sind z. B. doppelbindungsfreie Harze bzw. Harze mit niedrigem Gehalt an Doppelbindungen.

Die Mahlung kann im Normalfall ohne zusätzliche Mahlhilfsmittel durchgeführt werden. Sollte es in Einzelfällen zu Förderproblemen in der Mühle, z. B. wegen nicht ausreichender Rieselfähigkeit der Wachs/Harz-Mischung, kommen, können diese durch Zusätze eines Mahlhilfsmittels behoben werden. Als Zweckmäßigerweise wird in diesem Fall das Mahlhilfsmittel vor dem Mahlprozeß selbst zudosiert. Als Mahlhilfsmittel kommen Produkte in Betracht, die in Druckfarben und Lacken ohnehin Verwendung finden, wie z. B. bestimmte Produkte auf Kieselsäurebasis oder Umsetzungsprodukte technischer Fettsäuren mit vorzugsweise 12 bis 24 C-Atomen mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen. Die Einsatzmenge bei Produkten auf Kieselsäurebasis liegt vorzugsweise zwischen 0,2 und 3 %, bei den Fettsäureamiden vorzugsweise zwischen 3 und 20 %.

Die Korngröße der Mahlprodukte richtet sich nach dem Einsatzzweck. Für manche Druckfarben- und Lacksysteme kann eine Korngröße von 99 Gew.-% kleiner 16 µm, ggf. auch kleiner 12 µm erforderlich sein, während für andere Systeme, z. B. Toluoltiefdruckfarben, Spezialtiefdruckfarben, Flexodruckfarben etc. 99 Gew.-% kleiner als 24 µm oder sogar 99 Gew.-% kleiner 32 µm ausreichend sein können.

Überraschend lassen sich die beanspruchten Mischungen aus Wachs und Harz mühelos zur gewünschten Korngröße vermahlen. Hierbei gelangt man zu Produkten, die sich für verschiedene Zwecke, wie z. B. als Kratzfestmacher, Scheuerfestigkeitsverbesserer und Mattierungsmittel für lösemittelhaltige und gleichermaßen für wässrige Druckfarben- und Lacksysteme eignen. Ein weiterer Vorteil ist, daß man mit dieser Art von Additiven durch Auswahl geeigneter Harze bzw. Bindemittel dem Brechungsindex des Lack- bzw. Druckfarbenfilms wesentlich näher kommen kann als mit bekannten Produkten. Das bedeutet, daß das Additiv im Druckfarben- bzw. Lackfilm keinen sogenannten "Schleier" bildet und somit kaum zu erkennen ist. Weiterhin lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einfache Weise Produkte mit einem hohen Anteil polarer Gruppen im Molekül herstellen, was gegenüber gängigen Produkten zu einer geringeren elektrostatischen Aufladbarkeit führt. Die Staubexplosionsgefahr ist also - sowohl was den Herstellprozeß selbst wie auch die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten Produkte anbetrifft - reduziert.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen, daß es erfindungsgemäß gelingt, alle gewünschten Vorteile zugleich zu erreichen.

Beispiele

1. Mahlung:

Für die Mahlvorgänge wurde eine Labor-Luftstrahlmühle der Firma Micro-Macinazione verwendet. Der Druck lag generell bei ca. 5,5 bar. Das zu vermahlende Material wurde in Pulverform mittels der Dosiervorrichtung K'Tron (Firma Soder) in definierten Mengen in die Mühle eingespeist. Außer einer gemäß EP-OS 0 028 713 hergestellten Polyolefinwachs/Amidwachs-Mischung, die eine feinere Korngrößenverteilung aufwies, besaßen alle für die Mahlungen verwendeten Ausgangsstoffe einen weitgehend einheitlichen Feinheitsgrad:

20 bis 30 Gew.-% kleiner	24 µm
40 bis 50 Gew.-% kleiner	48 µm
60 bis 70 Gew.-% kleiner	96 µm
80 bis 90 Gew.-% kleiner	192 µm

Bestimmungsmethode: Laser Granulometer 715 (Firma Cilas)

1.1 Mahlung eines Polyethylenwachses (osmometrische Molmasse 1 600, Dichte 0,96 g/cm³, Tropfpunkt 122 °C)

Mahlruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmenge: 441 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterial: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

5

10,3 Gew.-% kleiner	4 µm
20,3 Gew.-% kleiner	8 µm
35,1 Gew.-% kleiner	12 µm
49,5 Gew.-% kleiner	16 µm
66,4 Gew.-% kleiner	24 µm
74,3 Gew.-% kleiner	32 µm
80,9 Gew.-% kleiner	48 µm
89,1 Gew.-% kleiner	96 µm
95,0 Gew.-% kleiner	192 µm

10

1.2 Mahlung einer Polyethylenwachs/Amidwachs-Mischung (Verhältnis 90 : 10) gemäß EP-OS 0 028 713. Eigenschaften des Polyethylenwachses wie unter 1 beschrieben. Als Amidwachs diente Bisstearylthylendiamin. Die beiden Wachskomponenten wurden in der Schmelze vorgemischt.

15 Mahldruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmenge: 456 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

20

13,0 Gew.-% kleiner	4 µm
29,4 Gew.-% kleiner	8 µm
47,7 Gew.-% kleiner	12 µm
62,3 Gew.-% kleiner	16 µm
75,0 Gew.-% kleiner	24 µm
79,0 Gew.-% kleiner	32 µm
81,8 Gew.-% kleiner	48 µm
88,6 Gew.-% kleiner	96 µm
92,9 Gew.-% kleiner	192 µm

25

30

1.3 Mahlung wie unter 1.2 mit einem Polyolefinwachs/Amidwachs-Verhältnis 80 : 20 nach trockener Vormischung beider Wachskomponenten.

Mahldruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmengen: 449 g/Stunde

35 Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

40

25,0 Gew.-% kleiner	4 µm
44,3 Gew.-% kleiner	8 µm
71,2 Gew.-% kleiner	12 µm
83,2 Gew.-% kleiner	16 µm
96,7 Gew.-% kleiner	24 µm
99,8 Gew.-% kleiner	32 µm

45

1.4 Mahlung wie unter 1.2 mit einem Polyolefinwachs/Amidwachs-Verhältnis 50 : 50.

Mahldruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmenge: 462 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials

50

75,7 Gew.-% kleiner	24 µm
94,0 Gew.-% kleiner	48 µm
94,0 Gew.-% kleiner	96 µm
94,0 Gew.-% kleiner	192 µm

55

Korngrößenverteilung des Endproduktes

46,4 Gew.-% kleiner	4 µm
84,4 Gew.-% kleiner	8 µm
98,5 Gew.-% kleiner	16 µm
99,5 Gew.-% kleiner	24 µm

5

1.5 Mahlung einer Polyethylenwachs/Harz-Mischung (Verhältnis 90 : 10). Eigenschaften des Polyethylenwachses wie bei 1.1. Als Harz wurden Kunstharz SK (Hüls AG) verwendet (ein modifiziertes Keton-Aldehyd Kondensationsharz). Die Wachskomponente und das Harz wurden trocken vorgemischt.

10 Mahldruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmenge: 453 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

15

13,5 Gew.-% kleiner	4 µm
27,4 Gew.-% kleiner	8 µm
46,6 Gew.-% kleiner	12 µm
61,7 Gew.-% kleiner	16 µm
81,7 Gew.-% kleiner	24 µm
85,5 Gew.-% kleiner	32 µm
92,3 Gew.-% kleiner	48 µm
96,4 Gew.-% kleiner	96 µm
100,0 Gew.-% kleiner	196 µm

20

25

1.6 Mahlung einer Polyethylenwachs/Harz-Mischung (Verhältnis 70 : 30). Eigenschaften des Polyethylenwachses wie bei 1.1. Als Harz wurde DERTOPOLO (DRT) verwendet, ein polymerisiertes Kolophonium. Die Wachskomponente und das Harz wurden trocken vorgemischt.

Mahldruck: ca. 5,5 bar

30 Durchsatzmenge: 449 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

35

36,2 Gew.-% kleiner	4 µm
68,7 Gew.-% kleiner	8 µm
87,6 Gew.-% kleiner	12 µm
98,8 Gew.-% kleiner	16 µm
100,0 Gew.-% kleiner	24 µm

40

1.7 Mahlung einer Polyethylenwachs/Harz-Mischung (Verhältnis 80 : 20). Eigenschaften des Polyethylenwachses wie bei 1.1. Als Harz wurde BREMAR 127, ein Umwandlungsprodukt von Kolophonium (Lackharzwerke Kraemer) verwendet. Die Wachskomponente und das Harz wurden in der Schmelze vorgemischt.

45 Mahldruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmenge: 454 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

50

24,1 Gew.-% kleiner	4 µm
48,4 Gew.-% kleiner	8 µm
74,9 Gew.-% kleiner	12 µm
83,7 Gew.-% kleiner	16 µm
99,5 Gew.-% kleiner	24 µm

55

1.8 Mahlung einer Polyethylenwachs/Harz-Mischung (Verhältnis (70 : 30). Eigenschaften des Polyethylenwachses wie bei 1.1. Als Harz wurde ERKAREX 555, ein Alkydharz (Lackharzwerke Kraemer) verwendet. Beide Komponente wurden in der Schmelze vorgemischt.

Mahldruck: ca. 5,5 bar

5 Durchsatzmenge: 451 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

10

36,8 Gew.-% kleiner	4 µm
68,1 Gew.-% kleiner	8 µm
88,0 Gew.-% kleiner	12 µm
99,7 Gew.-% kleiner	16 µm

15

1.9 Mahlung einer Polyethylenoxidat/Harz-Mischung (Verhältnis (80 : 20). Das Polyethylenoxidat besaß einen Tropfpunkt von 108 °C und eine Säurezahl von 11. Als Harz wurde ALRESAT KM 444, ein Maleinatharz (Hoechst AG) verwendet. Beide Komponenten wurden trocken vorgemischt.

Mahldruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmenge: 445 g/Stunde

20 Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

25

23,7 Gew.-% kleiner	4 µm
43,6 Gew.-% kleiner	8 µm
69,0 Gew.-% kleiner	12 µm
79,2 Gew.-% kleiner	16 µm
93,9 Gew.-% kleiner	24 µm
99,0 Gew.-% kleiner	32 µm

30

1.10 Mahlung einer Fischer-Tropsch-Wachs/Harz-Mischung (Verhältnis 80 : 20). Das Fischer-Tropsch-Wachs besaß eine osmometrische Molmasse von ca. 700 und einen Tropfpunkt von 107 °C. Als Harz wurde ALBERTOL KP 692, ein kolophoniummodifiziertes Phenolharz (Hoechst AG) verwendet. Beide Komponenten wurden trocken vorgemischt.

35 Mahldruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmenge: 456 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

40

39,4 Gew.-% kleiner	4 µm
66,0 Gew.-% kleiner	8 µm
87,2 Gew.-% kleiner	12 µm
96,3 Gew.-% kleiner	16 µm
99,9 Gew.-% kleiner	24 µm

45

1.11 Mahlung einer Fischer-Tropsch-Wachs/Harz-Mischung (Verhältnis 80 : 20) wie bei 1.10 mit dem Erdölharz ESCOREZ 5300, ein hydriertes Kohlenwasserstoffharz (Exxon) als Harzkomponente unter Vormischung beider Komponenten in der Schmelze.

50 Mahldruck: ca. 5,5 bar

Durchsatzmenge: 459 g/Stunde

Korngrößenverteilung des Ausgangsmaterials: wie bei 1.

Korngrößenverteilung des Endproduktes

55

30,2 Gew.-% kleiner	4 µm
65,0 Gew.-% kleiner	8 µm
76,7 Gew.-% kleiner	12 µm
87,3 Gew.-% kleiner	16 µm
99,7 Gew.-% kleiner	24 µm

5

10

2. Benetzung der gemäß 1.1 bis 1.11 hergestellten Feinstpulver in einer wässrigen Druckfarbe

In einem 50-ml-Becherglas wurde 1 g der gemäß 1.1 bis 1.11 hergestellten Feinstpulver auf 40 ml handelsübliche wässrige Flexodruckfarbe (Typ ZW 23, Firma Siegwark) gestreut. Die Zeit (in Minuten) bis zur vollständigen Benetzung bzw. Durchfeuchtung des jeweiligen Feinstpulvers wurde bestimmt.

15

20

25

30

Feinstpulver	Benetzungszeit	
aus Mahlung 1.1	keine Benetzung	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.2	keine Benetzung	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.3	keine Benetzung	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.4	keine Benetzung	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.5	nicht bestimmt	
aus Mahlung 1.6	3 min	
aus Mahlung 1.7	5 min	
aus Mahlung 1.8	3 min	
aus Mahlung 1.9	4 min	
aus Mahlung 1.10	4 min	
aus Mahlung 1.11	nicht bestimmt	

3. Benetzung der gemäß 1.1 bis 1.11 hergestellten Feinstpulver in einem Lack auf Lösemittelbasis

35

In einer verschlossenen 100-ml-Glasflasche wurden 0,5 g der gemäß 1.3 bis 1.9 hergestellten Feinstpulver - soweit sie einen Feinheitsgrad von mindestens 99 Gew.-% kleiner 32 µm aufwiesen - zusammen mit 50 ml handelsüblichem Holzlack auf Nitrocellulosebasis (Typ Clou 700, Firma Clouth) 2 Minuten lang geschüttelt. Danach wurde visuell die Verteilung des Feinstpulvers in dem Holzlack ("Homogenität") beurteilt.

40

45

50

55

Feinstpulver	"Homogenität" visuell	
aus Mahlung 1.1	nicht bestimmt	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.2	nicht bestimmt	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.3	gut	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.4	sehr gut	Vergleichsbeispiel

<

Feinstpulver	"Homogenität" visuell	
aus Mahlung 1.5	nicht bestimmt	
aus Mahlung 1.6	sehr gut	
aus Mahlung 1.7	sehr gut	
aus Mahlung 1.8	sehr gut	
aus Mahlung 1.9	gut	
aus Mahlung 1.10	sehr gut	
aus Mahlung 1.11	sehr gut	

4. Prüfung der Abriebfestigkeit in einer Toluoltiefdruckfarbe

Die Toluoltiefdruckfarbe besaß folgende Zusammensetzung:

70 Gew.-%	Harzlösung (51 % SHEBYHARZ 68139 in Toluol)
8 Gew.-%	Farbpigment (Permanentgelb DHG 25)
21 Gew.-%	Toluol
1 Gew.-%	Feinstpulver gemäß 1.1 bis 1.11

Die Herstellung der Toluoltiefdruckfarbe erfolgte in einer Perlmühle. Durch weitere Zugabe von Toluol wurde die Viskosität der Druckfarbe auf 47 bis 50 sec (3-mm-Auslaufbecher) eingestellt. Die gemäß 1.1 bis 1.11 erhaltenen Feinstpulver wurden mittels Dissolver in die fertige Druckfarbe eingerührt.

Die Prüfung der Abrieb- bzw. Scheuerfestigkeit der Drucke wurde mit dem Prüfbau-Quartant-Scheuerprüfer durchgeführt.

Für die Scheuerprüfung wurden von jedem Druckfarbenansatz 12 Prüfkörper hergestellt. Falls sich in Einzelfällen bei einer Serie unterschiedliche Werte hinsichtlich erreichter Anzahl an Scheuerhüben ergaben, wurden die Scheuerwerte - unter Streichung der beiden besten und der beiden schlechtesten Werte - gemittelt.

Toluoltiefdruckfarbe mit 1 % Feinstpulver	Scheuerfestigkeit (erreichte Anzahl Scheuerhübe)	
aus Mahlung 1.1	200 Scheuerhübe	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.2	200 Scheuerhübe	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.3	250 Scheuerhübe	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.4	250 Scheuerhübe	Vergleichsbeispiel
aus Mahlung 1.5	500 Scheuerhübe	
aus Mahlung 1.6	500 Scheuerhübe	
aus Mahlung 1.7	nicht geprüft	
aus Mahlung 1.8	über 1 000 Scheuerhübe	
aus Mahlung 1.9	nicht geprüft	
aus Mahlung 1.10	350 Scheuerhübe	
aus Mahlung 1.11	über 1 000 Scheuerhübe	

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines in mikronisierter Form vorliegenden Additivs auf Wachsbasis,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß man ein synthetisches Wachs zusammen mit einem in Druckfarben oder Lacken einsetzbaren Harz bzw. festen Bindemittel im Gewichtsverhältnis 97 : 3 bis 50 : 50 einer gemeinsamen Mahlung unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das synthetische Wachs ein Fischer-Tropsch-Wachs mit einem osmometrischen Molekulargewicht von
10 500 bis 1 000 oder ein Polyolefinwachs mit einem Molekulargewicht von 700 bis 10 000 ist.
3. Additiv auf Wachsbasis, erhalten nach Anspruch 1, für Druckfarben und Lacke, welches aus 50 bis 97 Gew.-% eines synthetischen Wachses und 3 bis 50 Gew.-% eines für Druckfarben und Lacke einsetzbaren Harzes bzw. festen Bindemittels besteht und in mikronisierter Form mit einer Korngrößenverteilung von 99 Gew.-% kleiner 32 µm vorliegt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 324 077 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88119165.4

(51) Int. Cl.⁵: **C08J 3/20**, **C09D 11/02**,
C09D 7/12

(22) Anmeldetag: 18.11.88

(30) Priorität: 15.01.88 DE 3800988

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.07.89 Patentblatt 89/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(68) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 29.05.91 Patentblatt 91/22

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)

(72) Erfinder: **Kühnle, Adolf, Dr.**
Hoechster Strasse 6
W-4370 Marl(DE)
Erfinder: **Vey, Marlies**
Tulpenstrasse 5
W-4370 Marl(DE)

(54) **Additiv für Druckfarben und Lacke und Verfahren zu seiner Herstellung.**

(57) Wachse dienen als Mattierungsmittel für Lacke und Druckfarben. Sie müssen leicht in die mikronisierte Form vermahlbar sein und sollen sich leicht sowohl in wässrige als auch lösemittelhaltige Systeme einarbeiten lassen.

Synthetische Wachse, insbesondere Fischer-Tropsch- und Polyolefinwachse, im Gemisch mit in Druckfarben oder Lacken einsetzbaren Harzen oder Bindemitteln erfüllen die Aufgabe und führen außerdem zu verbesserter Scheuerfestigkeit.

Lacke und Druckfarben.

EP 0 324 077 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 9165

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-3 321 663 (TROY CHEMICAL CORP.) * Seite 6, Zeile 10 - Seite 7, Zeile 2; Ansprüche 1,4,5,7 *	1	C 09 D 11/02 C 08 J 3/20 C 09 D 7/12
D,A	EP-A-0 028 713 (HOECHST AG) * Seite 2, Zeilen 20-35; Seite 4, Zeilen 5-10; Ansprüche 1,3,5,6 *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 J C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		28 Februar 91	
		Prüfer	
		BEYSS E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A: technologischer Hintergrund			
O: nichtschriftliche Offenbarung			
P: Zwischenliteratur			
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L91/06 C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 028 713 A (HOECHST AG) 20 May 1981 (1981-05-20) page 2, line 7 -page 4, line 22; claims; examples	1-14, 17, 18, 22, 25
X	EP 0 324 077 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19 July 1989 (1989-07-19) page 2, line 1, 2, 28-52 page 3, line 3-26; claims; examples 1-4	1-17, 19-22
X	WO 01 64799 A (CLARIANT GMBH ;SCHMALZL MANFRED (DE); SLUITER GABRIELE (DE)) 7 September 2001 (2001-09-07) page 1, line 5-10 page 2, line 1 -page 5, line 27 page 6, line 19-23; claims; examples; table 2	1-18, 20-22
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 September 2003

Date of mailing of the international search report

26/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05669

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 32780 A (ABRAHAM JOERG ;MIETH ANDREAS (DE); EDEL JUTTA (DE); ROMONTA GMBH () 10 May 2001 (2001-05-10) page 1, paragraphs 6-10 page 2, line 15 -page 5, line 8; claims; examples	1-16, 20-23
X	WO 01 85855 A (HEINRICHS FRANZ LEO ;KRENDLINGER ERNST (DE); CLARIANT GMBH (DE); N) 15 November 2001 (2001-11-15) page 1, line 5-7 page 2, line 27 -page 8, line 21; claims; examples; table 2	1-18, 20-23
X	WO 01 64776 A (BOTT RAINER ;CLARIANT GMBH (DE); HESS REINER (DE); HOHNER GERD (DE) 7 September 2001 (2001-09-07) page 1, line 5-11 page 2, line 6 -page 7, line 2; claims 5-7	1-18, 20-23
X	EP 0 222 061 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 20 May 1987 (1987-05-20) page 2, line 41 -page 3, line 40; claims	1-22,25
X	EP 0 529 975 A (DU PONT) 3 March 1993 (1993-03-03) column 1, line 25 -column 3, line 20 column 5, line 22-47 column 6, line 15-21; claims; examples	24
X	WO 95 34200 A (FERNZ CORP LIMITED ;MAYNARD NIGEL PAUL (NZ); SINKOVICH PAUL IVAN () 21 December 1995 (1995-12-21) page 1, line 19 -page 3, line 23 page 5, line 12 -page 6, line 12; claims; examples	24
A	EP 1 010 728 A (CLARIANT GMBH) 21 June 2000 (2000-06-21) page 2, paragraphs 7-16; claim 10; examples	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05669

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0028713	A	20-05-1981	DE 2942487 A1	30-04-1981
			AT 925 T	15-05-1982
			AU 535631 B2	29-03-1984
			AU 6350980 A	30-04-1981
			BR 8006707 A	22-04-1981
			DE 3060343 D1	09-06-1982
			EP 0028713 A1	20-05-1981
			ES 8105372 A1	16-08-1981
			JP 1508479 C	26-07-1989
			JP 56065056 A	02-06-1981
			JP 63059431 B	18-11-1988
			MX 155639 A	08-04-1988
			US 4342602 A	03-08-1982
			ZA 8006393 D	28-10-1981
EP 0324077	A	19-07-1989	DE 3800988 A1	27-07-1989
			EP 0324077 A2	19-07-1989
			JP 1217087 A	30-08-1989
			ZA 8900283 A	25-10-1989
WO 0164799	A	07-09-2001	DE 10009754 A1	13-09-2001
			DE 10063424 A1	12-07-2001
			CN 1406267 T	26-03-2003
			WO 0164799 A1	07-09-2001
			EP 1272575 A1	08-01-2003
WO 0132780	A	10-05-2001	DE 19952563 A1	03-05-2001
			WO 0132780 A1	10-05-2001
WO 0185855	A	15-11-2001	DE 10023441 A1	29-11-2001
			DE 10063422 A1	02-08-2001
			CN 1429257 T	09-07-2003
			WO 0185855 A1	15-11-2001
			EP 1287085 A1	05-03-2003
			US 2003154885 A1	21-08-2003
WO 0164776	A	07-09-2001	DE 10009751 A1	06-09-2001
			DE 10063421 A1	05-07-2001
			CN 1406264 T	26-03-2003
			WO 0164776 A1	07-09-2001
			EP 1274773 A1	15-01-2003
			US 2003050381 A1	13-03-2003
EP 0222061	A	20-05-1987	DE 3533436 A1	26-03-1987
			DE 3665598 D1	19-10-1989
			EP 0222061 A2	20-05-1987
			ES 2002330 A6	16-03-1991
			JP 7081105 B	30-08-1995
			JP 62072770 A	03-04-1987
			US 4846887 A	11-07-1989
			ZA 8607095 A	27-05-1987
EP 0529975	A	03-03-1993	US 5229356 A	20-07-1993
			AU 659473 B2	18-05-1995
			AU 2119492 A	25-02-1993
			CN 1069853 A	17-03-1993
			EP 0529975 A1	03-03-1993
			ES 2081574 T3	01-03-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05669

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0529975	A		JP 6107509 A	19-04-1994
WO 9534200	A	21-12-1995	AU 2540495 A	05-01-1996
			WO 9534200 A1	21-12-1995
			ZA 9504708 A	26-01-1996
EP 1010728	A	21-06-2000	DE 19858852 A1	21-06-2000
			CN 1257893 A	28-06-2000
			EP 1010728 A2	21-06-2000
			JP 2000198931 A	18-07-2000
			US 6316650 B1	13-11-2001